

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012439936 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-246044/199921

**Stable material for adhesives, composites, cement, molding and especially dental use from alpha-halomethacrylic ester with phosphonic ester**

Patent Assignee: IVOCCLAR AG (IVOC-N); IVOCCLAR VIVADENT AG (IVOC-N)

Inventor: MOSZNER N; RHEINBERGER V; ZEUNER F

Number of Countries: 028 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 909761	A1	19990421	EP 98250336	A	19980922	199921 B
DE 19746708	A1	19990422	DE 1046708	A	19971016	199922
CA 2250333	A1	19990416	CA 2250333	A	19981014	199939
JP 11246572	A	19990914	JP 98295854	A	19981016	199948
DE 19746708	C2	20000217	DE 1046708	A	19971016	200013
US 6172131	B1	20010109	US 9871496	P	19980114	200104
			US 98169066	A	19981009	
JP 3154978	B2	20010409	JP 98295854	A	19981016	200122
EP 909761	B1	20030402	EP 98250336	A	19980922	200325
DE 59807711	G	20030508	DE 507711	A	19980922	200332
			EP 98250336	A	19980922	

Priority Applications (No Type Date): DE 1046708 A 19971016

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 909761 A1 G 22 C07F-009/38

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

DE 19746708 A1 C07F-009/38

CA 2250333 A1 E C07F-009/38

JP 11246572 A 16 C07F-009/38

DE 19746708 C2 C07F-009/38

US 6172131 B1 A61K-006/083 Provisional application US 9871496

JP 3154978 B2 19 C07F-009/38 Previous Publ. patent JP 11246572

EP 909761 B1 G C07F-009/38

Designated States (Regional): AT CH DE FR GB IT LI SE

DE 59807711 G C07F-009/38 Based on patent EP 909761

Abstract (Basic): EP 909761 A1

NOVELTY - Hydrolysis-stable and polymerizable acrylated mono- and diphosphonic acids, which are 2-(dihydroxyphosphoryl-oxa-alkyl)-acrylic acids or esters or corresponding bis compounds, and their stereoisomers and mixtures are new.

DETAILED DESCRIPTION - Hydrolysis-stable and polymerizable acrylated mono- and diphosphonic acids, which are 2-(dihydroxyphosphoryl-oxa-alkyl)-acrylic acids or esters or corresponding bis compounds of formula (I), and their stereoisomers and mixtures are new;

R1=H, 1-10 carbon (C) alkyl or 6-10C aryl;

R2=H, F, 1-5C alkyl or phenyl;

R3=1-8C alkylene or phenylene or is absent;

Y=oxygen (-O-), sulfur (-S-), 1-8 C alkylene or is absent;

n=1 or 2;

X=H, F, 1-5C alkyl or 6-12C aryl if n=1;

X=1-10C alkylene, 6-10C arylene, 7-20C arylenealkylene or is absent if n=2;

The individual alkyl, aryl, alkylene, arylene, phenyl, phenylene and arylenealkylene groups may have substituent(s).

INDEPENDENT CLAIMS are also included for (a) (co)polymers obtained

by (co)polymerization of (I); and (b) the preparation of (I).

USE - (I) are used as constituents of an adhesive, polymer, composite, cement, molding and especially dental material, more especially a dental adhesive, fixing cement or filling composite, in which (I) particularly is in (partly) polymerized form; and in dental material, preferably in (partly) polymerized form (all claimed).

ADVANTAGE - Polymerizable phosphonic acids are useful for increasing the thermal stability, adhesion, flame retardence and solubility of organic polymers in organic solvents, but previous (meth)acrylated derivatives are unstable in aqueous solution. (I) are stable towards hydrolysis, have good adhesive properties and can be polymerized by free radical initiators.

pp; 22 DwgNo 0/0.

Derwent Class: A14; A41; A96; D21; E11; G03; P32

International Patent Class (Main): A61K-006/083; C07F-009/38

International Patent Class (Additional): A61C-013/23; A61K-006/00;

A61K-006/08; C07C-069/54; C07M-009-00; C08F-030/02; C08F-230/02;

C09J-143/02



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Patentschrift  
10 DE 197 46 708 C 2

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 07 F 9/38  
A 61 K 6/00  
A 61 K 6/083

21 Aktenzeichen: 197 46 708.3-44  
22 Anmeldetag: 16. 10. 1997  
43 Offenlegungstag: 22. 4. 1999  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 2. 2000

DE 197 46 708 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Ivoclar AG, Schaan, LI

74 Vertreter:  
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

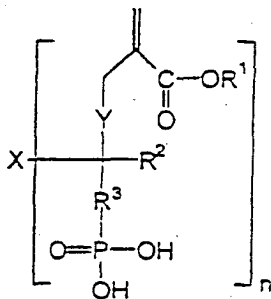
72 Erfinder:  
Moszner, Norbert, Prof. Dr., Eschen, LI; Zeuner,  
Frank, Dr., Vaduz, LI; Rheinberger, Volker, Dr., Vaduz,  
LI

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE-OS 27 11 234

54 Hydrolysestabile und polymerisierbare Acrylphosphonsäuren

57 Hydrolysestabile und polymerisierbare Acrylphosphonsäuren der allgemeinen Formel (I), Stereoisomere davon und Mischungen von diesen

und wobei die einzelnen Alkyl-, Aryl-, Alkylen-, Arylen-, Phenyl-, Phenylen- und Arylenalkylenreste einen oder mehrere Substituenten tragen können.



(I)

wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X, Y und n, sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

R<sup>1</sup> = Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl,

R<sup>2</sup> = Wasserstoff, Fluor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl oder Phenyl,

R<sup>3</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen, Phenylen oder entfällt,

Y = Sauerstoff, Schwefel, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen oder entfällt,

n = 1 oder 2,

und mit der Maßgabe, daß

(a) für n = 1

X = Wasserstoff, Fluor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-bis C<sub>12</sub>-Aryl,

und

(b) für n = 2

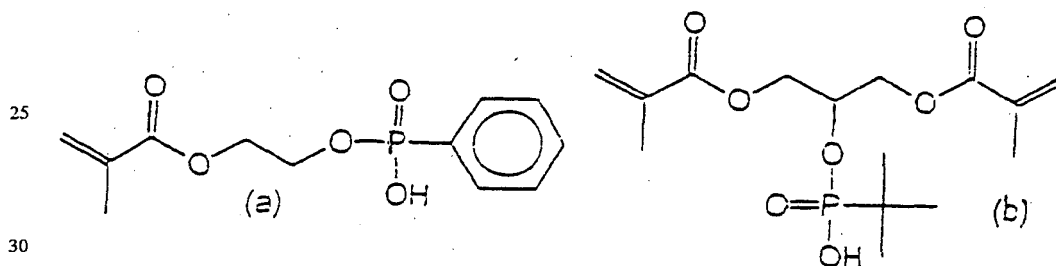
X = C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Arylen, C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylenalkylen oder entfällt,

DE 197 46 708 C 2

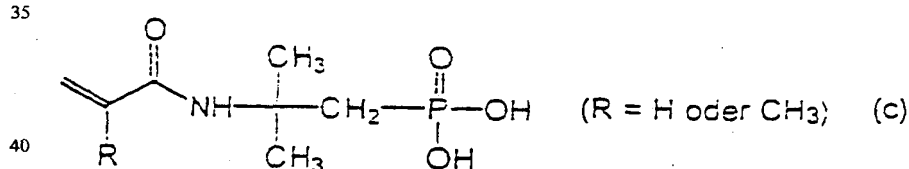
Die vorliegende Erfindung betrifft polymerisierbare Acrylphosphonsäuren, die eine hohe Hydrolysestabilität aufweisen und sich insbesondere zur Herstellung oder als Bestandteile von Polymeren, Adhäsiven oder anderen Materialien und hauptsächlich von Dentalmaterialien eignen.

Polymerisierbare Phosphonsäuren sind vor allem als Comonomere von polymer-chemischer Bedeutung, und sie gestatten die Herstellung von organischen Polymeren, bei denen thermische Stabilität, Hafteigenschaften, Entflammbarkeit und Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln verbessert sind. Für diesen Zweck sind zahlreiche monomere Phosphonsäuren mit polymerisierbaren Vinyl-, Dienyl-, Allyl- oder Styrylgruppen synthetisiert und polymerisiert worden. Eine Übersicht zu Phosphonsäuren gibt Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E 20 (2. Teil), Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1987, S. 1300 ff. Beispiele für solche konventionellen polymerisierbaren Phosphonsäuren sind Vinylphosphonsäure, Allylbenzolphosphonsäure,  $\alpha$ -Aminoallylphosphonsäure, Phenylethenphosphonsäure, 1,3-Butadien- oder Isoprenphosphonsäure, 4-Vinylbenzolphosphonsäure oder 2-(4-Vinylphenyl)-ethanphosphonsäure.

Dabei zeigen Phosphonsäuren, bei denen die Doppelbindung direkt oder über ein Sauerstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist, wie z. B. Vinylphosphonsäure oder Ethylphosphonsäuremonovinylester, allerdings eine nur mäßige Neigung zur Homopolymerisation. Demnach können aus ihnen nur Homopolymere mit einer geringen Molmasse erhalten werden. Hochmolekulare Polymerisate können demgegenüber von (Meth)acrylphosphonsäuren oder -estern erhalten werden, bei denen die (Meth)acrylgruppe nicht direkt am Phosphor gebunden ist. Bekannte (Meth)arylphosphonsäure-Derivate sind z. B. die in der DE 27 11 234 C3 beschriebenen Phenylphosphonsäuremono-(methacryloyloxyethyl)-ester der Formel (a) oder tert.-Butylphosphonsäuremono[1,3-di(methacryloyloxy)propan-2-yl]-ester der Formel (b).

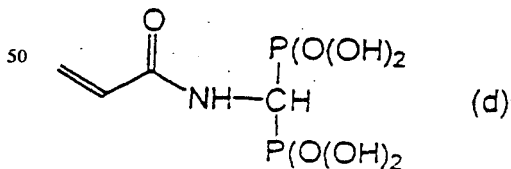


Darüber hinaus sind aus der DE 32 10 775 A1 Acrylsäure-(2-phosphono-1,1-dimethylethylamin) und aus der DE 33 13 819 A1 sowie der JP 62-63314 (Chem. Abstr. 107 (1987), 41318f) Methacrylsäure-(2-phosphono-1,1-dimethylethylamin) der Formel (c) bekannt.



Acrylsäure-(2-phosphono-1,1-dimethylethylamin), auch als Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure bezeichnet, wird in Form ihrer Homo- oder Copolymeren, als Korrosionsinhibitor eingesetzt (vgl. EP 89 654 B1 und US-PS 4 650 591).

Schließlich ist in der DD-A-273 846 auch N-Acryl-aminomethanbisphosphonsäure der allgemeinen Formel (d) beschrieben.



Allerdings sind alle diese bekannten (Meth)acrylphosphonsäure-Derivate in wässriger Lösung nicht stabil. Vielmehr tritt bei ihnen eine hydrolytische Abspaltung der (Meth)acrylgruppe auf, die durch dissoziierte Protonen der Phosphonsäuregruppe sogar noch katalysiert und damit beschleunigt wird.

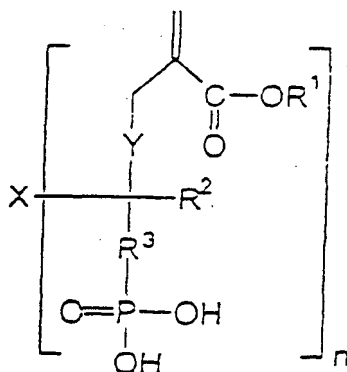
Bei einer ganzen Reihe von Anwendungen polymerisierbarer Phosphonsäuren ist aber der Einsatz von wässrigen Lösungen von Vorteil oder zwingend notwendig. Dies ist z. B. der Fall bei der Herstellung von niedrigviskosen Adhäsiven, die frei von organischen Lösungsmitteln sind, oder bei dentalen Adhäsiven, die nur in wässriger Form zu einer optimalen Benetzung der feuchten Dentinoberfläche führen.

Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, polymerisierbare Acrylphosphonsäuren bereitzustellen, die in wässriger Lösung hydrolysestabil sind sowie über gute Hafteigenschaften verfügen, mit herkömmlichen radikalischen Initiatoren polymerisiert werden können und sich daher als Bestandteil von insbesondere Adhäsiven, Formkörpern, Zementen oder Kompositen und vor allem von Dentalmaterialien eignen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die hydrolysestabilen und polymerisierbaren Acrylphosphonsäuren nach den Ansprüchen 1 und 2 gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls das Verfahren zur Herstellung der Acrylphosphonsäuren nach Anspruch 3 sowie deren Verwendung nach den Ansprüchen 4 bis 6.

Die erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren sind Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I), Stereoisomere davon und Gemische solcher Stereoisomeren



(I)

wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X, Y und n, sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

$R^1$  = Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl,

$R^2$  = Wasserstoff, Fluor,  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl oder Phenyl,

$R^3$  =  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylen, Phenylen oder entfällt,

Y = Sauerstoff, Schwefel,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylen oder entfällt,

n = 1 oder 2,

und mit der Maßgabe, daß

(a) für n = 1

X = Wasserstoff, Fluor,  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{12}$ -Aryl,

und

(b) für n = 2

X =  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylen,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Arylen,  $C_7$ - bis  $C_{20}$ -Arylenalkylen oder entfällt.

Die einzelnen Alkyl- und Alkylenreste können dabei geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein. Außerdem können die einzelnen Alkyl-, Aryl-, Alkylen-, Arylen-, Phenyl-, Phenylen- und Arylenalkylenreste einen oder mehrere Substituenten, wie Cl, Br,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH_3O$ , OH, COOH, CN oder  $NO_2$ , tragen

Weiter existieren für die oben angegebenen Variablen der Formel (I) bevorzugte Definitionen, die, sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander gewählt werden können und wie folgt sind:

$R^1$  = Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl oder Phenyl,

$R^2$  = Wasserstoff, Fluor oder  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl,

$R^3$  =  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkylen, Phenylen oder entfällt,

Y = Sauerstoff,  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkylen oder entfällt,

n = 1 oder 2,

und mit der Maßgabe, daß

(a) für n = 1

X = Wasserstoff, Fluor,  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl oder Phenyl,

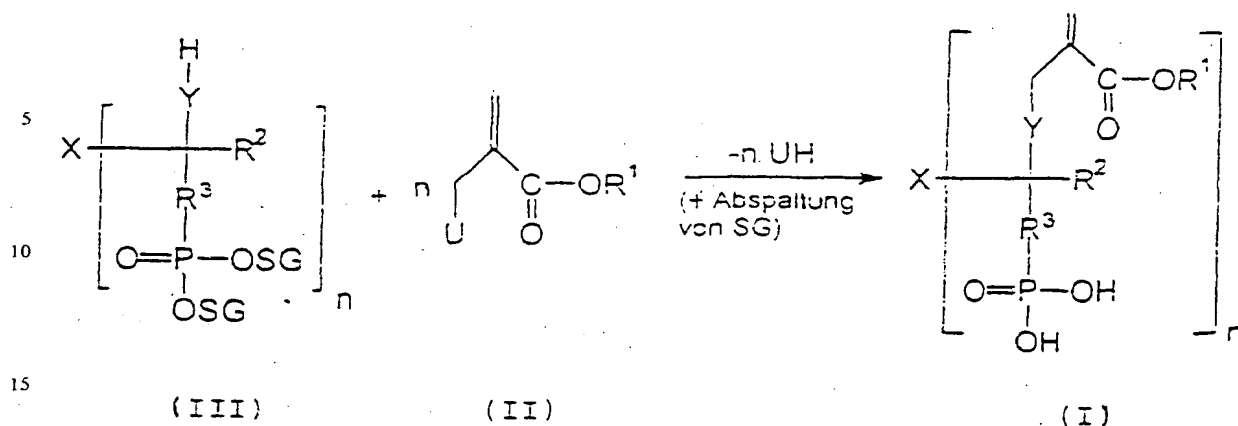
und

(b) für n = 2

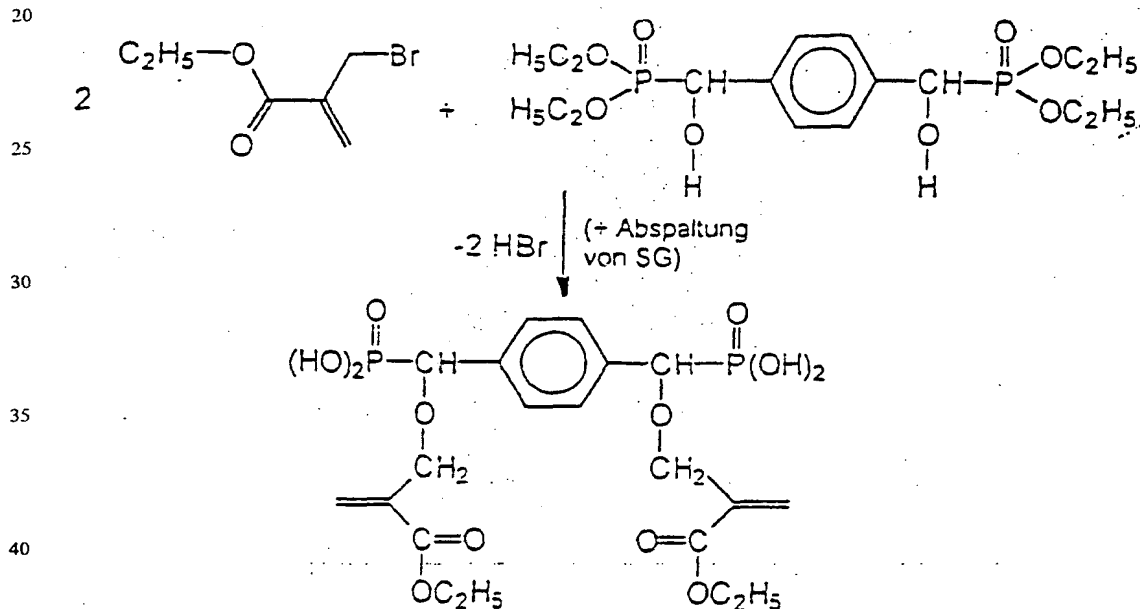
X =  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylen, Phenylen oder entfällt.

Bevorzugte Verbindungen sind demgemäß solche, bei denen mindestens eine der Variablen der allgemeinen Formel (I) die vorstehend beschriebene bevorzugte Definition aufweist, wobei die allgemeine Formel (I) alle durch die genannten Substituenten möglichen Stereoisomere und ihre Mischungen, wie Racemate, einschließt.

Die erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren der allgemeinen Formel (I) lassen sich durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenmethylacrylsäureestern der allgemeinen Formel (II) mit geschützten mono- oder difunktionellen Phosphonsäureestern der allgemeinen Formel (III) und Abspaltung der Schutzgruppen herstellen, wobei in den allgemeinen Formeln (II) und (III) U = Halogen, SG = Schutzgruppe und die übrigen Variablen so wie oben für Formel (I) definiert sind. Diese Umsetzung kann durch die folgende allgemeine Reaktionsgleichung veranschaulicht werden, der ein konkretes Beispiel folgt.



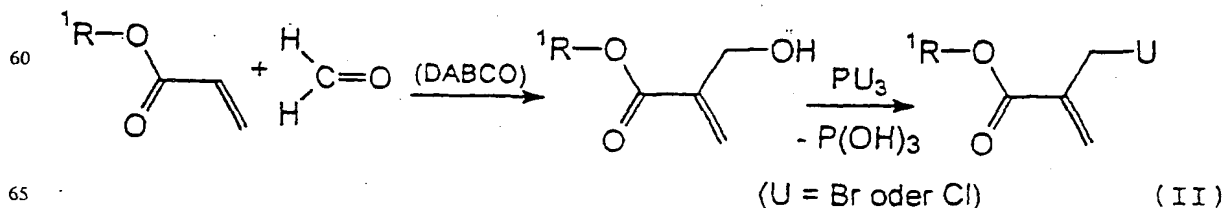
Konkretes Beispiel



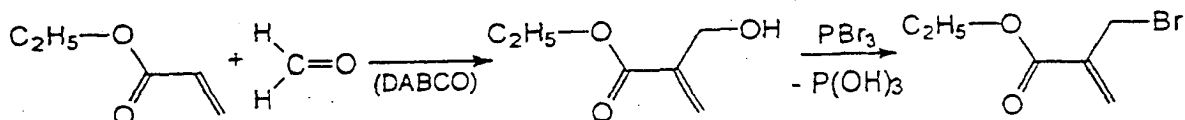
Dabei kann die Umsetzung unter Anwendung der aus der organischen Chemie bekannten Methoden für die Knüpfung von C-C-, C-O- oder C-S-Bindungen (vgl. C. Weygand, G. Hilgetag, Organisch-chemische Experimentierkunst, Johann Ambrosius Bart Verlag, Leipzig 1970, Seiten 963 ff., 362 ff. und 657 ff.) erfolgen.

Als Schutzgruppen (SG) werden für Phosphonsäuregruppen übliche Schutzgruppen, wie Estergruppen, insbesondere SG = Ethyl eingesetzt. Nach erfolgter Umsetzung werden diese entsprechend konventioneller Verfahren abgespalten, um die Acrylphosphonsäuren der allgemeinen Formel (I) freizusetzen. Die hydrolytische Abspaltung der Schutzgruppen SG erfolgt dann insbesondere durch Silylierung mit Trialkylsilanen, z. B. Trimethylsilylchlorid in Mischung mit Natriumiodid oder -bromid, und nachfolgende Umsetzung mit Alkoholen oder Wasser (vgl. S. Freeman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1991) 263).

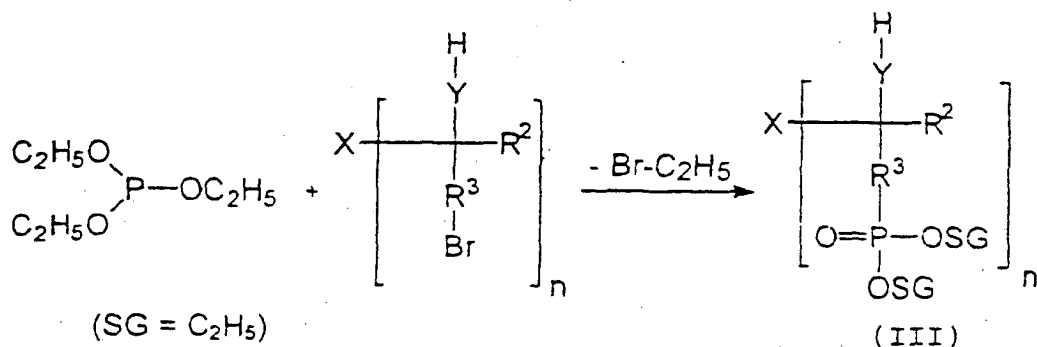
Die als Ausgangsmaterialien eingesetzten  $\alpha$ -Halogenmethylacrylsäureester (II) sind z. B. durch Reaktion von den entsprechenden Acrylsäureestern mit Formaldehyd in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO) und anschließender Halogenierung mit anorganischen Säurechloriden, wie  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{PBr}_3$ , zugänglich (vgl. L. J. Mathias et al., Macromolecules 20 (1987) 2039, 2326, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 32 (1994) 2937), und diese Reaktion wird durch die folgende Gleichung und ein konkretes Beispiel veranschaulicht:



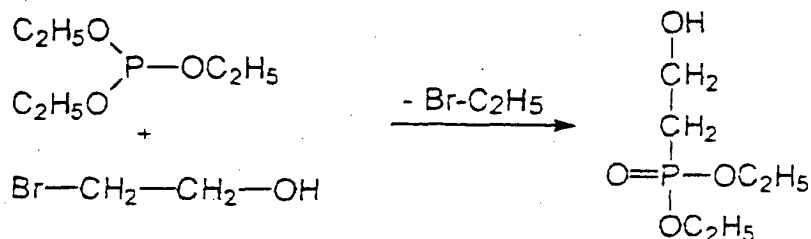
## Konkretes Beispiel



Geeignete geschützte mono- oder difunktionelle Phosphonsäureester (III) können auf unterschiedlichen Wegen erhalten werden. Ein besonders geeigneter Weg verläuft über die Michaelis-Arbusow-Reaktion zur Herstellung von Alkylphosphonsäureestern (vgl. G. M. Kosolapoff, Org. Reactions 6 (1951) 273). Dabei werden Trialkylphosphite, z. B. Triethylphosphit, und Halogenalkane entsprechen nachstehender Gleichungen zur Reaktion gebracht, wobei gegebenenfalls auch die Y-H-Gruppe geschützt werden muß.

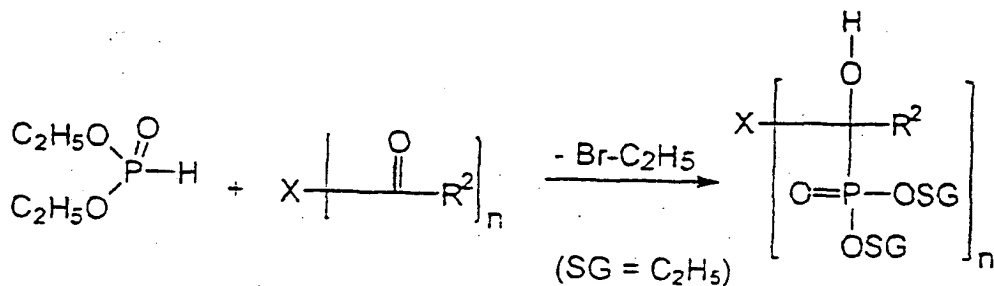


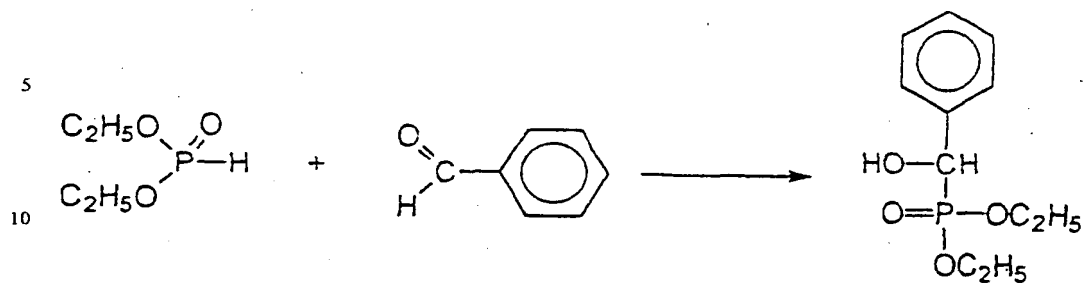
## Konkretes Beispiel



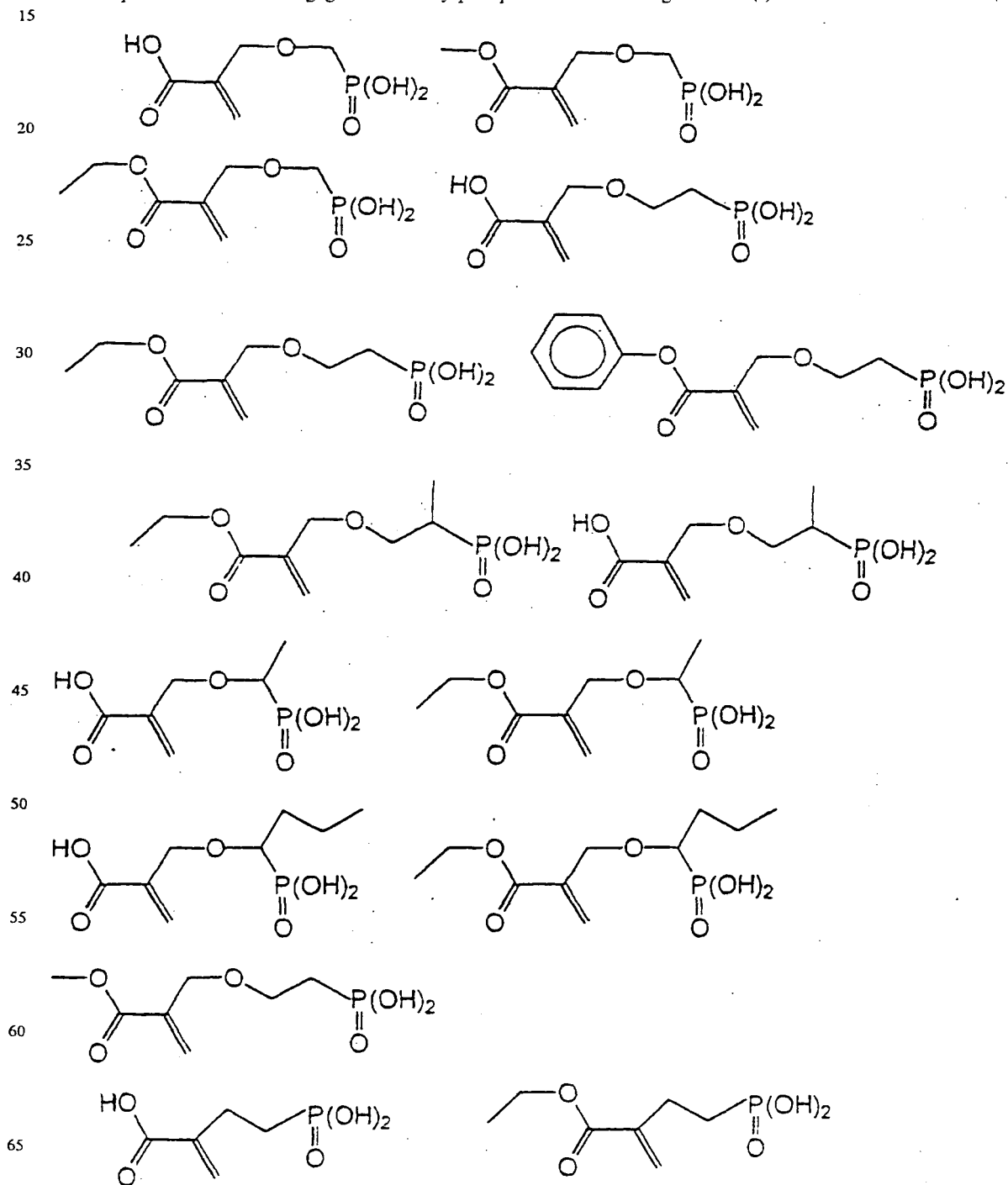
Arylphosphonsäuren sind z. B. durch Friedel-Crafts-Reaktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid, Chlorierung des gebildeten Dichlorphosphins zum Tetrachlorphosphin und anschließender Hydrolyse zur Phosphonsäure zugänglich (vgl. G. M. Kosolapoff, Org. Reactions 6 (1951) 273).

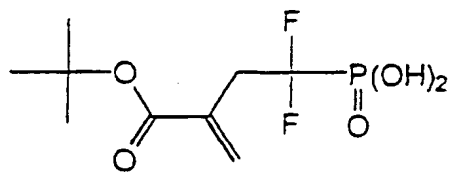
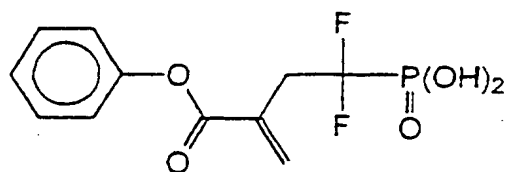
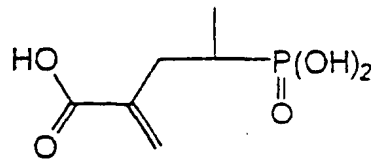
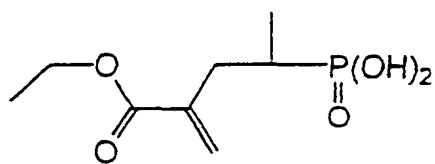
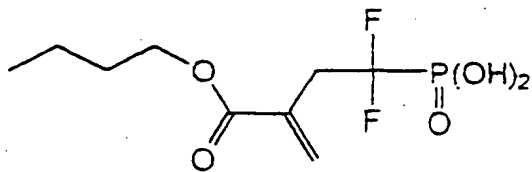
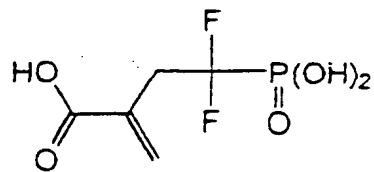
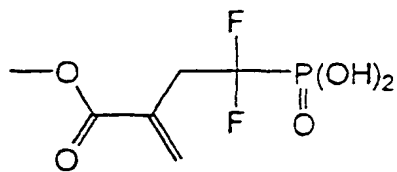
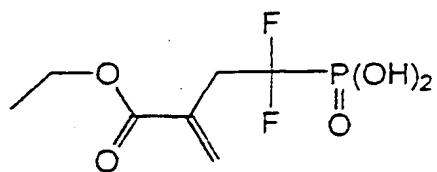
Weiter können geschützte Hydroxyalkylphosphonsäureester (Y-H=OH) mit R<sup>3</sup>= entfällt in der Weise hergestellt werden, daß Dialkylphosphite unter Basenkatalyse an mono- oder difunktionelle Aldehyde oder Ketone analog des Verfahrens nach F. Texier-Boullet, A. Foucaud, Synthesis, 1982, 916 angelagert werden. Diesen Reaktionstyp sowie ein konkretes Beispiel dafür zeigen die folgenden Reaktionsgleichungen:

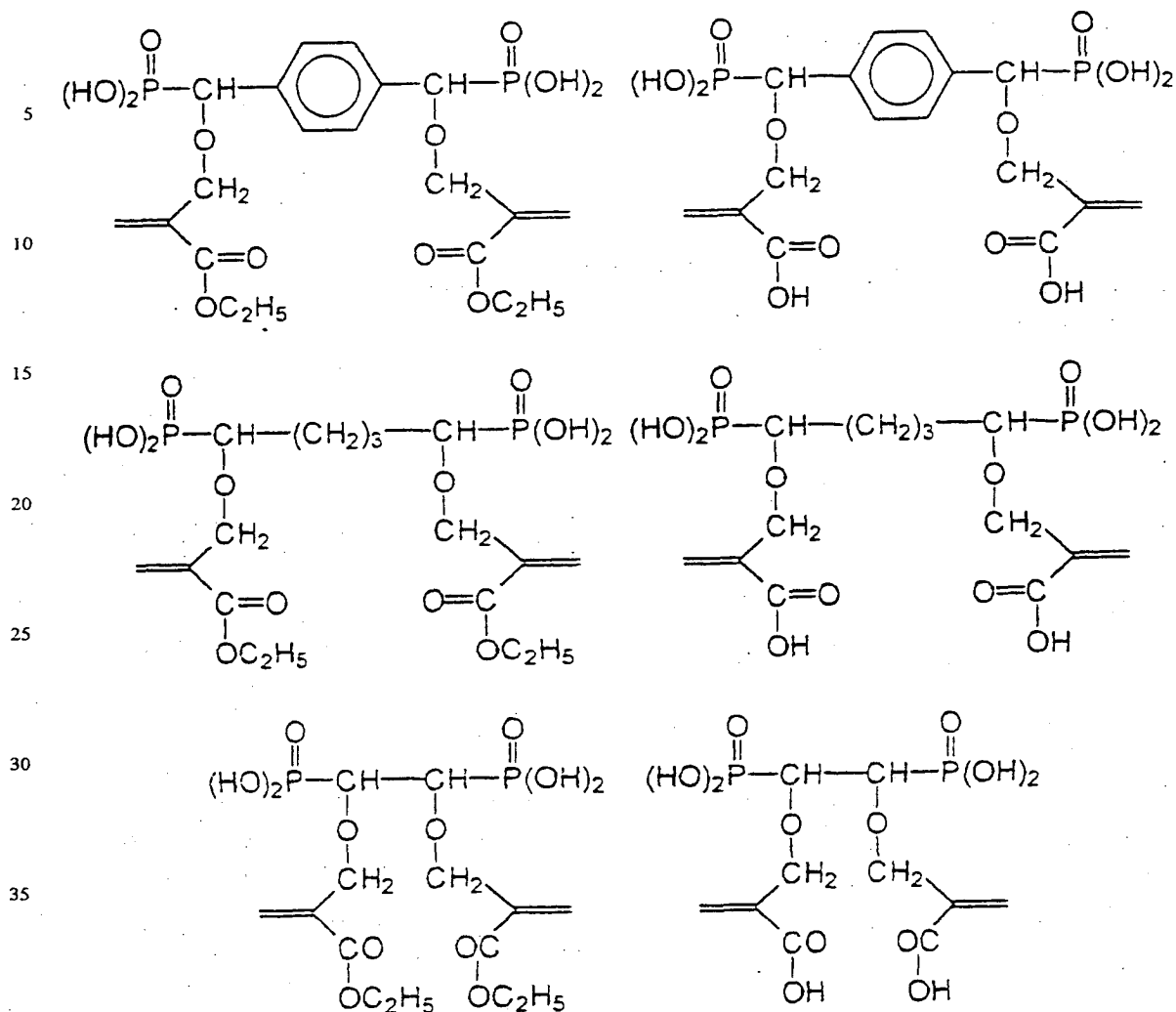




Beispiele für die erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren der allg. Formel (I) sind:







Aufgrund des Vorliegens von polymerisierbaren Gruppen eignen sich die erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polymeren und Copolymeren. Dabei lassen sie sich mit den bekannten Methoden der radikalischen Polymerisation homopolymerisieren oder z. B. mit geeigneten Comonomeren copolymerisieren.

Zur Durchführung der Polymerisation können die bekannten radikalischen Initiatoren (vgl. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, Wiley-Interscience Publisher, New York 1988, 754 ff.) eingesetzt werden. Es eignen sich besonders Azoverbindungen, wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN) oder Azobis-(4-cyanvaleriansäure) oder Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat oder Di-(tert.-butyl)-peroxid.

Als Initiatoren für die Heißhärtung eignen sich auch Benzpinakol und 2,2'-Dialkylbenzpinakole.

Weiterhin können auch Photoinitiatoren (vgl. J. P. Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London and New York 1993) für die Polymerisation mit UV-Licht oder Licht sichtbarer Wellenlängen, wie Benzoinether, Dialkylbenzylketale, Dialkoxycetophenone, Acylphosphinoxide,  $\alpha$ -Diketone, wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Fural, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil, und Campherchinon, verwendet werden.

Die Acrylphosphonsäuren können insbesondere als Bestandteil von Adhäsiven, Zementen, Kompositen und Formkörpern sowie bevorzugt von Dentalmaterialien verwendet werden. Dabei ist es möglich, daß sie in zumindest teilweise polymerisierter Form vorliegen. Weitere Komponenten, mit denen die Acrylphosphonsäuren kombiniert werden können, sind nachstehend erwähnt.

Die erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren lassen sich allein oder in Mischung mit herkömmlichen radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, insbesondere mit difunktionellen Vernetzermomeren polymerisieren. Für die Herstellung von Adhäsiven oder Dentalmaterialien eignen sich vor allem vernetzende bi- oder multifunktionelle Acrylate oder Methacrylate, wie z. B. Bisphenol-A-di(meth)acrylat, als Bis-GMA bezeichnetes Additionsprodukt von Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether, als UDMA bezeichnetes Additionsprodukt von Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat, Di-, Tri- oder Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Decandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythritetra(meth)acrylat. Es eignen sich ebenfalls die durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit den entsprechenden Diolen zugänglichen Verbindungen Butandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat und 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren oder ihre Mischungen mit anderen radikalisch

polymerisierbaren Comonomeren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit organischen oder anorganischen Partikeln oder Fasern gefüllt werden. Bevorzugte anorganische partikuläre Füllstoffe sind amorphe kugelförmige Materialien auf der Basis von Mischoxiden aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{TiO}_2$ , mikrofeine Füllstoffe, wie pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure, sowie Makro- oder Minifüllstoffe, wie Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,01 bis 5  $\mu\text{m}$ . Schließlich können auch röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumtrifluorid, oder Glasfasern, Polyamid- oder Kohlenstoff-Fasern eingesetzt werden. 5

Den Acrylphosphonsäuren können im Bedarfsfall weitere Komponenten zugesetzt werden, vor allem Lösungsmittel, wie Wasser, Ethylacetat, Aceton, Ethanol oder Mischungen von diesen, sowie Stabilisatoren, UV-Absorber, Farbstoffe, Pigmente oder Gleitmittel.

Die erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren eignen sich besonders als Bestandteil von Dentalmaterialien, wie Befestigungszemente und Füllungskomposite und vor allem Dentaladhäsive. Solche Materialien zeichnen sich durch eine sehr gute Haftung auf unterschiedlichen Substraten, wie der Zahnhartsubstanz und metallischen Substraten, aus, was auf die eingesetzten Acrylphosphonsäuren zurückgeführt werden kann. Es wird angenommen, daß die Acrylphosphonsäuren ionische und/oder Komplexverbindungen mit den Calcium-Ionen der Zahnhartsubstanz oder den Metallionen von metallischen Substraten ausbilden. Diese führen zu einer höheren Haftung als es aufgrund einfacher Dipol-Dipol- oder van der Waals-Wechselwirkung möglich wäre. 10 15

Die überraschend hohe Hydrolysestabilität der Acrylphosphonsäuren verleiht dabei den erfindungsgemäßen Materialien ebenfalls eine sehr gute Hydrolysestabilität. Das gilt sowohl für das unpolymersierte als auch das polymersierte Material. Eine hohe Hydrolysestabilität ist naturgemäß für solche Materialien von besonderer Bedeutung, die permanent wäßrigen Medien ausgesetzt sind, wie dies gerade bei Dentalmaterialien der Fall ist, die für einen längere Verbleib in der Mundhöhle vorgesehen sind. 20

Bevorzugte erfindungsgemäße Dentalmaterialien enthalten die folgenden Komponenten (a), (b), (c), (d) und/oder (e):

- (a) 0 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% erfindungsgemäße Acrylphosphonsäuren, 25
- (b) 0,01 bis 5 Gew.-% und bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-% radikalischer Initiator,
- (c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% radikalisch polymerisierbare Comonomere,
- (d) 0 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 70 Gew.-% Lösungsmittel,
- (e) 0 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt in Abhängigkeit von der Anwendung 0 bis 20 Gew.-% (Adhäsiv), 20 bis 60 Gew.-% (Zement) und 60 bis 85 Gew.-% (Füllungskomposit) Füllstoff. 30

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele 35

Beispiel 1

#### 1. Stufe: 2-[3-(Diethoxyphosphoryl)-2-oxa-propyl]-acrylsäureethylester (1) 40

Zu einer Lösung von 8,4 g (50 mmol) Hydroxymethylphosphonsäurediethylester, der einfach durch Umsetzung von Diethylphosphit mit Paraformaldehyd zugänglich ist, 5,05 g (50 mmol) Triethylamin (TEA) und 0,01 g Phenothiazin (Stabilisator) in 40 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 7,45 g (50 mmol)  $\alpha$ -Chlormethylacrylsäureethylester zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde 16 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gebildete Niederschlag an Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 150 ml Wasser verdünnt, mit 2 N Salzsäure auf einen pH-Wert von ca. 5 bis 7 eingestellt und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde der Extrakt im Rotationsverdampfer eingeengt, im Feinvakuum getrocknet und schließlich fraktioniert destilliert. Man erhielt 10,8 g [Kp.: 120–125°C (0,007 mbar)] einer farblosen Flüssigkeit (77% Ausbeute). 45 50

Elementaranalyse

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}$  (280,26):

Ber.: C 47,14; H 7,55.

Gef.: C 47,58; H 7,87. 55

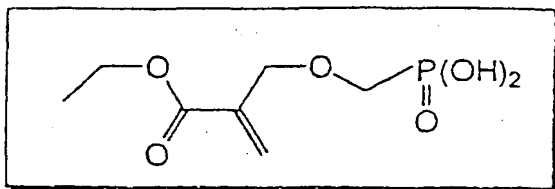
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 780 (w), 818 (w), 877 (w), 967 (s), 1029 (s, sh), 1112 (s), 1176 (m), 1261 (s), 1306 (m), 1392 (m, sh), 1446 (w), 1719 (s), 2908 (w) und 2984 (m).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,29–1,42 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3,80 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 4,10–4,26 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 4,34 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C}=\text{CH}_2$ ), 5,90 und 6,33 (s, 2  $\times$  1H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 14,20 und 16,47 ( $\text{CH}_3$ ), 60,78, 62,50, 63,68, 65,89 und 71,38 (alle  $\text{CH}_2$ ), 126,66 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 136,64 ( $\text{CH}_2=\text{C}(-)$ ) und 165,51 ( $\text{C}=\text{O}(-)$ ). 60

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 43,0. 65

## 2. Stufe: 2-[3-(Dihydroxyphosphoryl)-oxa-propyl]-acrylsäureethylester (2)



(2)

Zu einer Lösung von 14,0 g (50 mmol) der Verbindung (1) und 0,01 g Hydrochinonmonomethylether (MEHQ, Stabilisator) in 30 ml absolutem Methylenchlorid wurden 16,8 g (110 mmol) Trimethylsilylbromid zugetropft, und die Mischung wurde 90 Minuten unter Rückfluß gerührt. Danach wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt, und der erhaltene Rückstand wurde nach Aufnahme in 50 ml Methanol 2 Stunden gerührt. Nach Behandeln der leicht rötlichen Lösung mit Aktivkohle wurde im Vakuum eingeeengt und anschließend im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es blieben 9,1 g (81% Ausbeute) eines viskosen Öls zurück, das eine mittels HPLC bestimmte Reinheit von 98% aufwies.

## Elementaranalyse

$C_7H_{13}O_6P$  (224,15):

Ber.: C 37,51; H 5,85.

Gef.: C 37,26; H 6,87.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 684 (w), 778 (w), 820 (m), 861 (m), 970 (s), 1020 (s), 1112 (s), 1182 (s, sh), 1309 (s, sh), 1405 (m, sh), 1466 (m, sh), 1632 (m), 1713 (s), 2324 (b) und 2600–3500 (b).

$^1H$ -NMR (300 MHz, Aceton- $d_6$ , ppm): 0,32 (ca 1% Silylverbindung), 1,28 (t, 3H,  $CH_3$ ), 3,86 (d, 2H,  $PCH_2$ ), 4,20 (q, 2H,  $CH_2CH_3$ ), 4,33 (s, 2H,  $CH_2C=C$ ), 5,96 und 6,30 (s,  $2 \times 1H$ ,  $C=CH_2$ ) und 11,38 (s, b, 2H, OH).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz, Aceton- $d_6$ , ppm): 14,2 ( $CH_3$ ), 61,25 ( $CH_2CH_3$ ), 64,75 und 66,9 (d,  $CH_2P$ ), 71,35 ( $CH_2C=C$ ), 126,15 ( $C=CH_2$ ), 137,6 ( $C=CH_2(-)$ ) und 165,75 ( $C=O$ ).

$^{31}P$ -NMR (121,5 MHz, Aceton- $d_6$ , ppm): 47,0

## Beispiel 2

## 1. Stufe: 2-[4-Dimethoxyphosphoryl]-2-oxa-butyl]-acrylsäureethylester (3)

Zu einer Lösung von 7,7 g (50 mmol) Hydroxyethylphosphonsäuredimethylester, 5,05 g (50 mmol) TEA und 0,01 g Phenothiazin in 40 ml absolutem THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 7,45 g (50 mmol)  $\alpha$ -Chlormethylacrylsäureethylester zugegeben. Es wurde dann analog zu Beispiel 1 (1. Stufe) weiter verfahren. Die fraktionierte Destillation ergab 2,1 g [Kp.: 115–120°C (0,005 mbar)] einer farblosen Flüssigkeit (16% Ausbeute).

## Elementaranalyse

$C_{10}H_{19}O_6P$  (266,23):

Ber.: C 45,11; H 7,19.

Gef.: C 45,45; H 7,26.

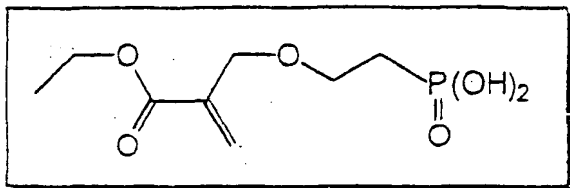
IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 645 (w), 732 (m), 820 (s), 954 (m), 1032 (s, b), 1105 (s), 1179 (s), 1267 (s), 1306 (s), 1375 (m, sh), 1464 (m, sh), 1640 (m), 1715 (s), 2234 (w), 2956 (m, sh) und 3472 (w, b).

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , ppm): 1,31 (t, 3H,  $CH_3CH_2$ ), 2,10–2,21 (m, 2H,  $CH_2P$ ), 3,71–3,83 (m, 8H,  $2 \times CH_3O + CH_2CH_2O$ ), 4,18–4,28 (m, 4H,  $CH_3CH_2O + CH_2C=C$ ), 5,89 und 6,29 (s,  $2 \times 1H$ ,  $C=CH_2$ ).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ , ppm): 14,2 ( $CH_3CH_2$ ), 24,0 und 27,0 ( $CH_2P$ ), 52,3 ( $CH_3O$ ), 60,95 ( $CH_3CH_2$ ), 64,6 ( $CH_2CH_2O$ ), 69,0 ( $OCH_2C=C$ ), 126,0 ( $C=CH_2$ ), 137,4 ( $C=CH_2(-)$ ) und 165,6 ( $C=O(-)$ ).

$^{31}P$ -NMR (121,5 MHz,  $CDCl_3$ , ppm): 62,0

## 2. Stufe: 2-[4-Dihydroxyphosphoryl]-2-oxa-butyl]-acrylsäureethylester (4)



(4)

Analog zu Beispiel 1 (2. Stufe) wurden zu einer Lösung von 6,1 g (23 mmol) der Verbindung (3) und 0,01 g MEHQ in 20 ml absolutem Methylenchlorid 7,7 g (50 mmol) Trimethylsilylbromid zugetropft. Es wurde weiter 90 Minuten unter Rückfluß gerührt, danach eingeeengt, der Rückstand mit 30 ml Methanol versetzt und entsprechend Beispiel 1 (2. Stufe) aufgearbeitet. Nach Trocknen im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz wurden 4,3 g (79% Ausbeute) eines viskosen Öls als Produkt erhalten.

## Elementaranalyse

$C_8H_{15}O_6P$  (238,18):

Ber.: C 40,34; H 6,35.

Gef.: C 40,86; H 6,52.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 718 (w), 820 (w), 1024 (s, sh), 1103 (s), 1178 (s, sh), 1273 (m, sh), 1307 (m), 1376 (m, sh), 1466 (w, sh), 1637 (m), 1717 (s), 2323 (b) und 2800–3300 (m, b).

$^1H$ -NMR (300 MHz, Aceton- $d_6$ , ppm): 1,28 (t, 3H,  $CH_3$ ), 2,07–2,24 (m, 2H,  $CH_2P$ ), 3,72–3,84 (m, 2H,  $CH_2CH_2O$ ), 4,15–4,25 (m, 4H,  $CH_3CH_2O + CH_2C=C$ ), 5,93 und 6,25 (s,  $2 \times 1H$ ,  $CH_2=$ ) und 9,80 (s, 2H, OH).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz, Aceton- $d_6$ , ppm): 13,0 ( $CH_3$ ), 27,8 und 30,3 (d,  $CH_2P$ ), 61,4 ( $CH_2CH_3$ ), 65,58 ( $CH_2CH_2O$ ), 71,6 ( $CH_2C=CH_2$ ), 125,7 ( $CH_2C=CH_2$ ), 138,5 ( $CH_2C=CH_2$ ) und 166,1 (C=O).

$^{31}P$ -NMR (121,5 MHz,  $CDCl_3$ , ppm): 60,0.

## Beispiel 3

## 1. Stufe: 1,4-Bis[1-(diethoxyphosphoryl)-1-hydroxymethyl]-benzol (5)

Zu einer Lösung von 13,4 g (0,1 mol) Terephthalaldehyd und 29,0 g (0,2 mol) Diethylphosphit in 50 ml absolutem Acetonitril wurden 1,1 g (0,01 mol) DABCO bei ca. 15°C unter Rühren zugegeben. Nach weiterem Rühren über Nacht wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, jeweils mit etwas Acetonitril und Petrolether gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 30,7 g (75% Ausbeute) eines weißen Feststoffes (Smp.: 195–200°C) erhalten.

## Elementaranalyse

$C_{16}H_{28}O_8P_2$  (410,34):

Ber.: C 46,83; H 6,68.

Gef.: C 46,79; H 6,43.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 445 (w), 494 (w), 575 (s), 658 (w), 758 (m), 791 (w), 831 (w), 861 (w), 975 (s), 1022 (s), 1056 (s), 1205 (s), 1230 (s), 1392 (m), 1445 (w), 1478 (w), 1509 (w), 1702 (w), 2911 (w), 2988 (m) und 3263 (s, b).

$^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 1,12–1,18 (m, 12H,  $CH_3$ ), 3,82–3,98 (m, 8H,  $CH_2$ ), 4,92 (d, 2H, CH-P), 6,20 (s, 2H, OH, H/D-Austausch) und 7,38 (s, 4H, CH-arom.).

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 16,13 und 16,23 (s,  $CH_3$ ), 61,68 und 62,08 (s,  $CH_2$ ), 68,31 und 69,93 (d, CH-P), 126,68 (s, CH-arom.) und 137,54 (s, quart. arom.C).

$^{31}P$ -NMR (162 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 21,9.

## 2. Stufe: 1,4-Bis[1-(diethoxyphosphoryl)-1-[(2-methylen-3-yl-propansäureethylester)-oxy]methyl]benzol (6)

Zu einer Lösung von 12,3 g (0,03 mol) der Verbindung (5), 6,05 g (60 mmol) TEA und 0,02 g Phenothiazin in 100 ml absolutem THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 8,9 g (60 mmol)  $\alpha$ -Chlormethylacrylsäureethylester zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde 16 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, einmal mit Diethylether und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen des Rückstandes bei 60°C im Feinvakuum wurden 9,7 g (51% Ausbeute) eines farblosen Harzes erhalten.

## Elementaranalyse

$C_{28}H_{44}O_{12}P_2$  (634, 60):

Ber.: C 52,98; H 6,99.

Gef.: C 52,98; H 7,08.

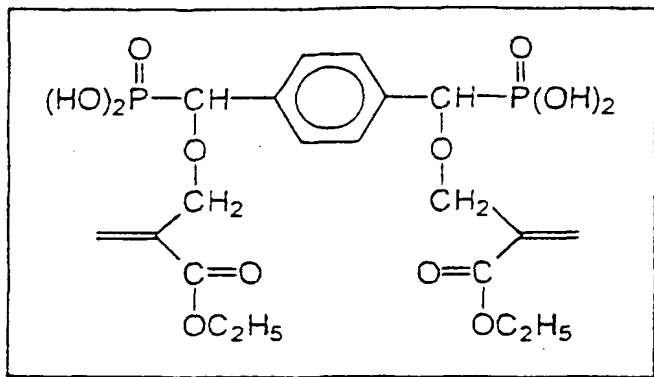
IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 580 (s), 751 (m), 795 (m), 859 (w), 967 (s), 1028 (s), 1055 (s), 1095 (s), 1177 (s), 1257 (s), 1308 (s, sh), 1391 (s, sh), 1445 (m, sh), 1508 (w), 1636 (m), 1716 (s), 2930 (m, sh) und 2982 (s).

$^1H$ -NMR (400 MHz, Aceton- $d_6$ , ppm): 1,10–1,22 (m, 18H,  $CH_3$ ), 3,95–4,01 (m, 8H,  $POCH_2CH_3$ ), 4,10–4,16 (m, 8H,  $COCH_2$ ), 4,95 (d, 2H, CH), 5,97 und 6,27 (s,  $2 \times 2H$ ,  $CH_2=$ ) und 7,43 (s, 4H, CH-arom.).

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Aceton- $d_6$ , ppm): 14,16 ( $CH_3$ -Methacrylat), 16,37 ( $CH_3$ -Phosphonat), 60,73 ( $OCH_2CH_3$ -Methacrylat), 62,9 und 63,2 (d,  $OCH_2CH_3$ -Phosphonat), 68,70 und 68,83 (d, CH-P), 126,82 und 128,54 ( $\overline{CH_2=}$  und  $\overline{CH}$ -arom.), 134,97 und 136,75 ( $CH_2=C$  und C-arom.) und 165,37 (C=O).

$^{31}P$ -NMR (121,5 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 18,6.

## 3. Stufe: 1,4-Bis[1-(dihydroxyphosphoryl)-1-[(2-methylen-3-yl-propansäureethylester)oxy]methyl]-benzol (7)



(7)

Zu einer Lösung von 7,8 g (12,3 mmol) der Verbindung (6) und 0,01 g MEHQ in 20 ml absolutem Methylenchlorid wurden 8,6 g (56 mmol) Trimethylsilylbromid zugegeben, und die erhaltene Mischung wurde 75 Minuten unter Rückfluß gerührt. Danach wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Zugabe von 20 ml Methanol zu dem Rückstand wurde über Nacht gerührt und erneut im Vakuum eingeeengt. Das gebildete hellgelbe Pulver wurde in 100 ml einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung aufgenommen und mit zweimal je 50 ml Methylenchlorid gewaschen. Dann wurde die Lösung mit Aktivkohle verrührt und filtriert. Das Filtrat wurde mit konz. Salzsäure auf  $\text{pH} = 1$  eingestellt, mit 2 g  $\text{NaCl}$  und 50 ml Wasser versetzt und anschließend dreimal mit je 150 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es blieben 4,3 g (66% Ausbeute) eines schwach gelblichen kristallinen Produktes zurück.

## Elementaranalyse

 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{P}_2$  (522,39):

Ber.: C 45,99; H 5,45.

Gef.: C 44,96; H 4,93.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 412 (m), 569 (s), 646 (w), 815 (m), 941 (s), 1035 (s), 1093 (s), 1176 (s), 1285 (sh), 1320 (sh), 1390 (sh), 1406 (m), 1460 (w), 1509 (w), 1636 (m), 1717 (s), 2987 (s) und 3440 (s, b). $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,17 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4,12–4,33 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4,50–4,55 (d, 2H, CH), 6,08 und 6,27 (s,  $2 \times 1\text{H}$ ,  $=\text{CH}_2$ ), 7,36 (s, 4H, CH-arom.) und 9–10 (4H, b, OH). $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$ , ppm): 14,01 ( $\text{CH}_3$ ), 60,37 ( $\text{OCH}_2\text{OH}$ ), 68,10 und 68,23 (d, CH-P), 125,87 und 127,49 ( $\text{CH}_2=$  und CH-arom.), 135,64 und 136,85 ( $\text{CH}_2=\text{C}$  und C-arom.) und 165,34 (C=O). $^{31}\text{P-NMR}$  (121,5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 15,1.

## Beispiel 4

## 1. Stufe: [(Dimethoxyphosphoryl)-1-(2-methylen-3-yl-propansäureethylester)oxy]-methylbenzol (8)

Zu einer Lösung von 21,6 g (0,1 mol) [(Dimethoxyphosphoryl)-1-hydroxymethyl]benzol, das durch Umsetzung von Dimethylphosphit mit Benzaldehyd zugänglich ist (F. Texier-Boullet, A. Foucaud, Synthesis 1982, 916), 10,1 g (0,1 mol) TEA und 0,02 g Phenothiazin in 200 ml absolutem THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 14,9 g (0,1 mol)  $\alpha$ -Chlormethylacrylsäureethylester zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde 16 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, und dieser wurde einmal mit Diethylether gewaschen. Der Waschether und das Filtrat wurden mit 400 ml Wasser verdünnt, und die erhaltene Mischung wurde dreimal mit jeweils 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit 100 ml gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zurückgebliebene ölige Rückstand wurde dann im Hochvakuum destilliert. Es wurden 15,9 g (49% Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit [Kp.: 153–155°C ( $10^{-5}$  mbar)] erhalten.

## Elementaranalyse

 $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}$  (328,30):

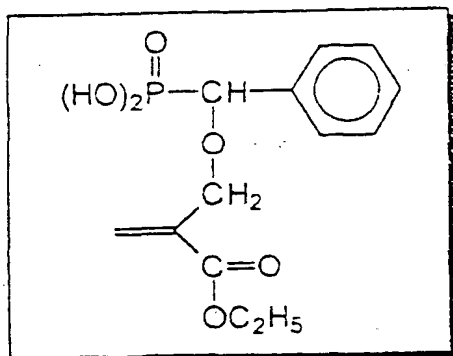
Ber.: C 54,88; H 6,45.

Gef.: C 54,10; H 6,24.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 465 (s, b), 701 (m), 771 (w), 832 (m), 1031 (s, sh), 1095 (s), 1181 (s), 1262 (s), 1309 (m), 1401 (w), 1453 (m), 1637 (w), 1718 (s), 2854 (w) und 2956 (m). $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,29 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 3,65–3,73 (dd, 6H,  $\text{POCH}_3$ ), 4,14–4,33 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,78 (d, 1H, CH), 5,97 und 6,34 (s,  $2 \times 1\text{H}$ ,  $\text{CH}_2=$ ) und 7,34–7,47 (m, 5H, CH-arom.). $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 14,45 (s,  $\text{CH}_3$ -Methacrylat); 54,17 (d,  $\text{CH}_3$ -OP); 61,07 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -Methacrylat); 69,88 (s,  $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ); 77,34 und 79,31 (d, CH-P); 126,87 (s,  $\text{CH}_2=$ ); 128,32 und 128,86 (s, CH-arom.); 134,97 und 136,75 ( $\text{CH}_2=\text{C}$  und C-arom.(-)); 165,37 (C=O(-)).

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 21,3 (s).

2. Stufe: 1-(Dihydroxyphosphoryl)-1-(2-methylen-3-yl-propionsäureethylester)-oxy]methyl]-benzol (9)



(9)

Zu einer Lösung von 14,4 g (44 mmol) der Verbindung (8) und 0,01 g MEHQ in 40 ml absolutem Methylenchlorid wurden 17,2 g (0,1 mol) Trimethylsilylbromid zugeopft, und die erhaltenen Mischung wurde 75 Minuten unter Rückfluß gerührt. Es wurde dann am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit 40 ml Methanol versetzt. Die Mischung wurde 4 Stunden gerührt im Vakuum eingeeengt. Das gebildete Harz wurde in 200 ml einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung aufgenommen und zweimal mit 100 ml Methylenchlorid gewaschen. Die Lösung wurde mit Aktivkohle verrührt und filtriert. Das Filtrat wurde danach mit konz. Salzsäure auf pH = 1 eingestellt, mit 4 g NaCl und 50 ml Wasser versetzt und anschließend dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 10,0 g (76% Ausbeute) eines klebrigen kristallinen Produktes erhalten.

## Elementaranalyse

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>P (300,25):

Ber.: C 52,00; H 5,71.

Gef.: C 50,47; H 5,58.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 698 (s), 739 (w), 805 (w), 819 (w), 970 (s), 1026 (s, sh), 1094 (s, sh), 1178 (s, sh), 1280 (s, sh), 1320 (m), 1340 (m), 1402 (m, sh), 1453 (m, sh), 1490 (m), 1643 (m), 1713 (s), 2321 (m), 2910 (m), 2949 (m) und 2982 (m).<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1,22 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,06–4,17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4,50 (d, 2H, CH-P), 5,89 und 6,19 (s, 2 × 1H, CH<sub>2</sub>=), 7,18–7,33 (m, 5H, CH-arom.) und 10,79 (s, 2H, OH, H/D-Aust.).<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 14,08 (CH<sub>3</sub>); 60,86 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 68,49 (CH<sub>2</sub>OCH); 77,20 und 78,86 (d, CH-P); 127,49–128,25, 135,21, 136,15 (alle C-arom. + CH<sub>2</sub>=C) und 166,08 (C=O).<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 20,1.

## Beispiel 5

## Radikalische Homopolymerisation der Acrylphosphonsäure (7)

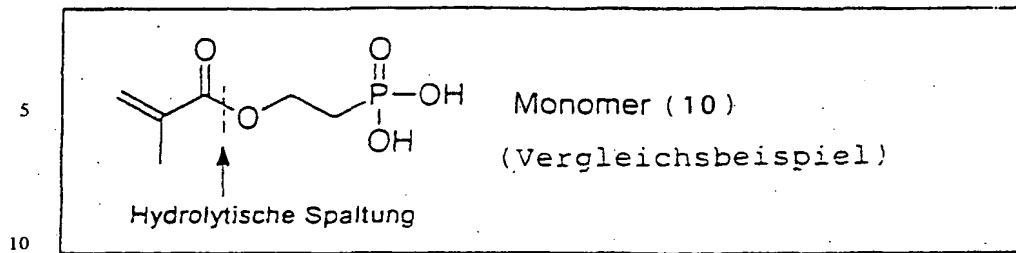
2,61 g (5,0 mmol) der als Monomer eingesetzten Acrylphosphonsäure (7) und 2,5 Mol-% Azobis(isobutyronitril), bezogen auf Monomer, wurden in 9,0 ml Ethanol in einem Schlenkgefäß gelöst. Die Monomerlösung wurde durch mehrfach wiederholtes Einfrieren unter Argon und Auftauen unter Feinvakuum entgast und anschließend bei 65°C unter Argon polymerisiert. Aufgrund der difunktionellen Monomerstruktur fiel bereits nach 2 Minuten vernetzte und damit unlösliche polymere Acrylphosphonsäure (7) aus. Der Monomerumsatz betrug nach 1 Stunde 47,7%. Das gebildete Polymer war unlöslich.

## Beispiel 6

## Untersuchung der hydrolytischen Stabilität der monomeren Acrylphosphonsäuren

Von den monomeren erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren (2) und (7) sowie als Vergleichsbeispiel monomere 2-(Methacryloyloxy)ethylphosphonsäure (10) wurden jeweils 20-Gew.-%ige Lösungen in EtOD/H<sub>2</sub>O (1 : 1-Volumenanteile) hergestellt und bei 25 und 37°C gelagert. Zur Bestimmung der hydrolytischen Stabilität wurde nach verschiedenen Zeiten ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen, und dieses wurde auf die Bildung von möglichen Spaltprodukten untersucht.

Dabei zeigte sich, daß bei den erfindungsgemäßen Acrylphosphonsäuren (2) und (7) selbst nach 3 Monaten keine hydrolytische Abspaltung der polymerisierbaren Gruppe erfolgt war, während im Falle der herkömmlichen Acrylphosphonsäure (10) bei 25°C schon nach wenigen Stunden die Abspaltung der Ethylphosphonsäuregruppe begann und sich durch das Vorliegen von 2-Hydroxyethylphosphonsäure als Spaltprodukt nachweisen ließ. Das läßt auf eine hydrolytische Spaltung entsprechend nachstehender Formel schließen.



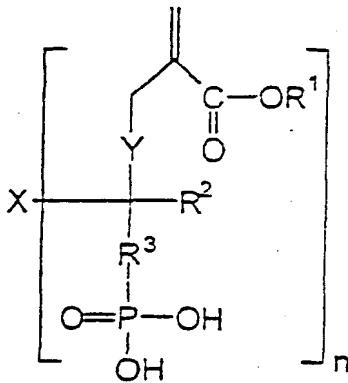
## Beispiel 7

## Untersuchung der Metallhaftung der Acrylphosphonsäuren

Eine handelsübliche Ni-Cr-Mo-Dentallegierung Wiron 88 (Thyssen-Bego) wurde sandgestrahlt und mit Heißdampf gereinigt. Anschließend wurde ein Primer aus 10,0 Gew.-% der Acrylphosphonsäure (7), 45,0 Gew.-% Wasser, 44,7 Gew.-% Ethanol und 0,3 Gew.-% Campherchinon in dünner Schicht aufgespritzt, und es wurde darauf Variolink (Vivadent Ets., Liechtenstein), ein kommerzielles lichterhärtendes Adhäsiv für Füllungskomposite, aufgetragen und belichtet. Danach wurde eine teilbare Teflonform ( $d = 4 \text{ mm}$ ,  $h = 6 \text{ mm}$ ) mit einer Halterung auf der Metalloberfläche fixiert, und es wurde ein lichterhärtendes Füllungskomposit, nämlich Tetric (Vivadent Ets., Liechtenstein), in einem durch die Teflonform vorgegebenen Volumen und einer dadurch bestimmten Haftfläche schichtenweise auf die Metallfläche aufpolymerisiert. Die Scherhaftwerte wurden nach 24 Stunden Lagerung in Wasser bei  $37^\circ\text{C}$  gemäß ISO-TR 11405 bestimmt. Die im Scherversuch ermittelte Haftfestigkeit ergab einen ausgezeichneten Wert von  $11,6 \pm 2,0 \text{ MPa}$ .

## Patentansprüche

1. Hydrolysestabile und polymerisierbare Acrylphosphonsäuren der allgemeinen Formel (I), Stereoisomere davon und Mischungen von diesen



wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X, Y und n, sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

$R^1$  = Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl,

$R^2$  = Wasserstoff, Fluor,  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl oder Phenyl,

$R^3$  =  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylen, Phenylen oder entfällt,

Y = Sauerstoff, Schwefel,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylen oder entfällt,

n = 1 oder 2,

und mit der Maßgabe, daß

(a) für n = 1

X = Wasserstoff, Fluor,  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl oder  $C_6$ -bis  $C_{12}$ -Aryl,

und

(b) für n = 2

X =  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylen,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Arylen,  $C_7$ - bis  $C_{20}$ -Arylenalkylen oder entfällt,

und wobei die einzelnen Alkyl-, Aryl-, Alkylen-, Arylen-, Phenyl-, Phenylen- und Arylenalkylenreste einen oder mehrere Substituenten tragen können.

2. Acrylphosphonsäuren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Variablen der Formel (I), sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

$R^1$  = Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl oder Phenyl,

$R^2$  = Wasserstoff, Fluor oder  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl,

$R^3$  =  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkylen, Phenylen oder entfällt,

Y = Sauerstoff,  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkylen oder entfällt,

n = 1 oder 2,

und mit der Maßgabe, daß

(a) für  $n = 1$

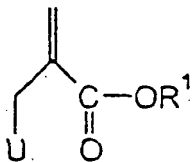
$X =$  Wasserstoff, Fluor,  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl oder Phenyl,

und

(b) für  $n = 2$

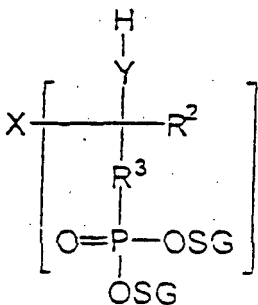
$X = C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylen, Phenylen oder entfällt.

3. Verfahren zur Herstellung der Acrylphosphonsäuren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\alpha$ -Halogenmethylacrylsäureester der allgemeinen Formel (II)



(II)

mit geschützten mono- oder difunktionellen Phosphonsäureestern der allgemeinen Formel (III)



(III)

umsetzt und die Schutzgruppen abspaltet, wobei in den allgemeinen Formeln (II) und (III)

$\text{U} =$  Halogen,

$\text{SG} =$  Schutzgruppe

und die übrigen Variablen so wie in Anspruch 1 definiert sind.

4. Verwendung der Acrylphosphonsäuren gemäß Anspruch 1 oder 2 als Bestandteil eines Adhäsivs, eines Polymeren, eines Komposits, eines Zements, eines Formkörpers und insbesondere eines Dentalmaterials.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Dentalmaterial ein Dentaladhäsiv, ein Befestigungszement oder ein Füllungskomposit ist.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylphosphonsäuren in zumindest teilweise polymerisierter Form vorliegen.